



優先権主張
出願国 出願日 出願番号
アメリカ合衆国 1974年5月2日 466,331

特 許 願

(2000円)

昭和 50 年 5 月 2 日

特許庁長官 斎 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

感熱写真要素

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 1

3. 発 明 者

住所 アメリカ合衆国、ニューヨーク、ロチェスター、ヤーカー・デイル
ドライブ 147

氏名 リチャード ローソン ホワイト

4. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国、ニューヨーク、ロチェスター、ステート
ストリート 343

氏名 (名称) イーストマン コダック カンパニー

代 表 者 ダブリン・ビー・ヒル

国籍 アメリカ合衆国

5. 代 理 人

住所 東京都港区芝罘平町13番地 静光虎ノ門ビル

電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 青 木

朗

50 052590 (外 2 名)

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-151138

④公開日 昭50.(1975)12.4

②特願昭 50-52590

②出願日 昭50.(1975)5.2

審査請求 未請求 (全12頁)

庁内整理番号

6906 46
6906 46
7447 46

⑤日本分類

103 B11
103 H21
103 K3

⑤ Int. Cl²

G03C 1/02
G03C 5/24

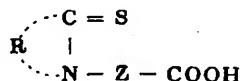
明 細 書

1. 発明の名称

感熱写真要素

2. 特許請求の範囲

支持体ならびにその上方に施された、(a)写真用
ハロゲン化銀と(b)(i)下記一般式により表わされる
複素環式チオン:



(上式において、Rは5員の複素環核を完成する
のに必要な原子団を表わしかつZは炭素原子1~
30個を有するアルキレン基を表わす)の銀塩及
び(ii)有機還元剤を含む画像形成結合体、及び(c)ト
ナーとの組合せを含んでなる感熱写真要素におい
て、

前記トナーはメルカプト複素環式化合物であり、
下記の試験:

(I) 水性溶液中で、

(1) 3-カルボキシメチル-4-メチル-4-

チアゾリン-2-チオンの銀塩、

(2) 1-ナチルヒドロキノン、

(3) 含まれる灰化銀が約0.01~約0.25の平
均粒径を有する微粒子の写真用ゼラチン-灰
化銀乳剤、

(4) 実質的にノニルフエノキシポリグリシド-
ルからなる被覆助剤、

を混合し、

(II) 前記(I)工程で得られた組成物に前記メルカプ
ト複素環式トナーを混入し、

(III) 次に、前記メルカプト複素環式トナーを含有
している組成物をポリエチレンを被覆した紙の
支持体に、得られる被膜が支持体1平方メー
トル当たり全体で0.75gの銀(このうちの0.05
gは前記灰化銀である)、1.88gの1-ナチル
ヒドロキノン、0.022gの被覆助剤及び
0.001~0.07gのメルカプト複素環式トナ
ーを含有するような被覆濃度で被覆しかつこれ
に引き続いて上記により得られた被膜を乾燥し
て乾燥写真要素(A)を得、

(M) 最低1.0の現像濃度を提供することができる
潜像を形成するのに少なくとも十分な紫外光の
タングステン光線に前記感熱写真要素(A)を像状
露光し、次に

(N) 上記により得られた露光済みの感熱写真要素
を約2〜約8秒間にわたつて約140〜約170
°Cの温度まで加熱することによつて前記潜像を
現像し、それにより最低1.0の現像濃度を有す
る可視現像画像を得、そして

(O) (X)青色反射濃度及び(Y)視覚反射濃度の差を
1.0の濃度で測定する、

において(X)青色反射濃度及び(Y)視覚反射濃度の差
を1.0の濃度で測定した場合に約0.21もしくは
それ以下の平均濃度差を生じるような化合物であ
ることを特徴とする感熱写真要素。

8. 発明の詳細な説明

この発明は、複素環式チオン化合物の銀塩を含
んでいる感熱写真組成物及び要素で使用されるメ
ルカプト複素環式調色剤(トナー)と、それらの
調色剤を用いて現像画像を調製するための感熱写

真方法に関する。

例えば写真用ハロゲン化銀のような感光性成分
を複素環式チオン化合物の銀塩と一緒に含んでい
る感熱写真材料は例えば米国特許第3,785,830
号(1974年1月15日発行)に記載されてい
る。このような感熱写真要素は(a)実質的に例えば
写真用炭化銀のような写真用ハロゲン化銀からな
る感光性成分、(b)還元剤及び(c)チオン化合物の銀
塩、例えばチアゾリン-2-チオン、ベンゾチア
ゾリン-2-チオン、イミダゾリン-2-チオン
又はオキサゾリン-2-チオンの銀塩を含んでい
る。これらの感熱写真要素及び組成物は独立した
安定化合物の不存在において安定な現像画像を
形成することができるので有利である。反面、こ
れらの感熱写真要素及び組成物が遭遇する問題は
これらの要素及び組成物から得られる現像画像は
黒色の色調を具えていないという点である。付言
しておく、黒色の色調はコントラストと判読性
とにすぐれた画像を提供するのに望ましい要件で
ある。また、これらの要素及び組成物を使用して

得られる最大濃度は多くの目的に関して適切なコ
ントラストを提供するために^も不十分である。

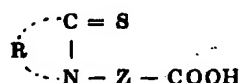
先行技術として多数の感熱写真要素及び組成物
が知られているけれども、これらの技術のなかで
感熱写真要素及び組成物を用いて黒色の色調を有
する画像を得ることに有効な解答を与えた
ものは皆無であつた。一般的な感熱写真要素は例
えばShepardらの米国特許第3,152,904号
(1964年10月13日発行)、Yutzyらの米
国特許第3,392,020号(1968年7月9日発
行)、Morganらの米国特許第3,457,075号
(1969年7月22日発行)及びde Mauriac
の米国特許第3,672,904号(1972年6月27
日発行)に記載されている。これらの感熱写真材
料において公知な調色剤やあるいはサーモグラフ
ィック材料において公知な調色剤はその一群とし
て上述の色調の問題に関して満足のいく解答を与
えなかつた。

複素環式メルカプト化合物はその一群として上
述の問題に関して有効な解答をもたらない。複

素環式メルカプト化合物は例えば感熱写真要素の
ような写真要素においていろいろな目的に使用さ
れている。写真要素及び感熱写真要素で用いられ
る上述のような複素環式メルカプト化合物は例え
ばOhkuboらの米国特許第3,617,289号(1971
年11月2日発行)、Baconらの米国特許第
3,396,017号(1968年8月6日発行)、
Tregillusらの米国特許第3,017,270号
(1962年1月16日発行)、Kendallらの米
国特許第2,573,027号(1951年10月30
日発行)、Kendallらの米国特許第2,590,775
号(1952年3月25日発行)、Chiltonら
の米国特許第2,432,506号(1947年12月
16日発行)、カナダ特許第905,191号(1972
年7月18日発行)及びベルギー特許第768,071
号(1971年7月30日発行)に記載されてい
る。複素環式メルカプト化合物がその一群として
所望の調色効果をもたらないという事実は以下
の第Ⅱ要において比較例をあげて立証する。

この発明に従えば、支持体ならびにその上方に

施された、(a)写真用ハロゲン化銀と(b)(i)下記一般式により表わされる複素環式チオン：



(上式において、Rは5員の複素環核を完成するのに必要な原子団を表わしかつZは炭素原子1～30個、一般に炭素原子1～10個を有するアルキレン基(直鎖及び分岐鎖アルキレンの両者を含む)を表わす)の銀塩及び(ii)有機還元剤を含む画像形成結合体、及び(c)トナーとの組合せを含んでなる感熱写真要素であつて、前記トナーがメルカプト複素環式化合物でありかつ下記の試験：

(i) 水性溶媒(水と例えばメタノール、アセトン、ジメチルホルムアミドなどのような水和性の有機溶媒との混合物)中で

(1) 3-カルボキシメチル-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩、

(2) 1-ナチルヒドロキノン、

(3) 含まれる沃化銀が約0.01～約0.25の平

均粒径を有する微粒子の写真用ゼラチン-沃化銀乳剤、及び

(4) 實質的にノニルフエノキシポリグリシドールからなる被覆助剤、

を混合し、

(ii) 前記(i)工程で得られた組成物に前記メルカプト複素環式トナーを混入し、

(iii) 次に、前記メルカプト複素環式トナーを含有している組成物をポリエチレンを被覆した紙の支持体に、得られる被膜が支持体1平方メートル当り全体で0.75gの銀(このうちの0.05gは前記沃化銀である)、1.88gの1-ナチルヒドロキノン、0.022gの被覆助剤及び0.001～0.07gのメルカプト複素環式トナーを含有するような被覆濃度で被覆しかつこれに引き続いて上記により得られた被膜を乾燥して乾燥写真要素(A)を得、

(iv) 最低1.0の現像濃度を提供することができる潜像を形成するのに少なくとも十分な紫外光のタンダステン光線に前記感熱写真要素(A)を像状

露光し、次に

(v) 上記により得られた露光済みの感熱写真要素を約2～約8秒間にわたつて約140～170℃の温度まで加熱することによつて前記潜像を現像し、それにより最低1.0の現像濃度を有する可視現像画像を得、そして

(vi) (x)青色反射濃度及び(y)視覚反射濃度の差を1.0の濃度で測定する、

において(x)青色反射濃度及び(y)視覚反射濃度の差を1.0の濃度で測定した場合に約0.21もしくはそれ以下の平均濃度差を生じるような化合物であることを特徴とする感熱写真要素によつて画像色調における改良を、しかもセンシトメトリー特性に対して著しい悪影響を及ぼさないで、達成することができることが判明した。好ましくは、上述のトナーは3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、3-イミノ-5-チオウラゾール、4-メチル-ジチオウラゾール、4-フェニルジチオウラゾール、4-(4-メトキシフェニル)-3,5-ジチオウラゾール、2,4-ジメルカプトビ

リミジン、8-メルカプトプリン及び2,6-ジメルカプトプリンからなる群から選ばれた化合物である。

この発明に従う感熱写真要素は支持体とその上方に施された単層もしくは多層の感熱写真組成物の成分とを含んでいる。例えば、これら感熱写真組成物の成分はすべて単一の層として被覆することができ、あるいは2つもしくはそれ以上の層として被覆することができる。例えば、この発明に従う感熱写真要素において、1つの層は写真用ハロゲン化銀を含有することができかつそれ以外の1つ、もしくはそれ以上の層は還元剤及び複素環式チオンの銀塩を含有することができる。

上述のような感熱写真材料においては、感熱写真材料を適当な輻射線、一般に活性輻射線あるいは可視光線に像状露光しかつ次にその露光の済んだ材料を、現像して所望の可視像を得るのに十分な時間にわたつてそのような温度まで全体的に加熱することによつて可視像を調製することができる。

この発明の感熱写真要素及び組成物は独立した安定化剤又は安定化剤ブレイカーを必要としないで改良された現像画像色調を提供することに加えてその他の有利な性質も具えている。感熱写真材料はそれを支持体上に被覆した場合に最初は不透明であるけれども、画像の現像が行なわれる温度まで加熱した後でその非画像領域が透明に変化する。従つて、この性質を利用して透明な支持体上に上記感熱写真組成物を被覆することにより透明面を調製することが可能になる。また、所望の色合をもつ背景を得るために感熱写真材料の下方でいろいろな着色層を使用することも可能になる。

付言するならば、この発明の感熱写真材料の成分は独立したバインダを必要としないで有用な被膜を調製することができるようなものである。従つて、もしも必要であるならば、感熱写真材料において一般に用いられている成分の一部を不用にすることも可能である。

有用なメルカプト複素環式トナーに関して上記提案された試験において、(X)青色反射濃度と(Y)視

覚反射濃度との差はデルタD範囲(ここでは4D範囲とも書く)で表わすことができる。この試験において、(X)青色反射濃度と(Y)視覚反射濃度との差、すなわちデルタD範囲が上述のような濃度のときに約0.2-1もしくはそれ以下であるようなメルカプト複素環式化合物はこの発明による感熱写真材料においてトナーとして有効であると考えられる。特に有効なものは0.15以下のデルタD範囲を生じるような化合物である。上述の試験において、青色反射濃度及び視覚反射濃度はいずれも写真技術の分野で公知な常用の濃度測定技術及び装置を使用して測定することができる。青色反射濃度及び視覚反射濃度の数値は一般に用いられているフィルターを使用した常用の濃度計を利用して測定することができる。視覚反射濃度の測定に用いられるフィルターは可視スペクトル領域に含まれる放射線を透過させ、一方、青色反射濃度の測定に用いられるフィルターは青色スペクトル領域に含まれる放射線だけを透過させる。

この発明による感熱写真材料に含まれる感光性

成分は写真用ハロゲン化銀である。上述の感熱写真材料に具わっている利点は、この発明の感熱写真組成物を構成する上述の成分のうちここに述べたもの以外の不存在において写真用ハロゲン化銀を含有する写真材料に較べて現像可能な画像を提供するために必要とされる写真用ハロゲン化銀の濃度を低下せしめることができるという点である。例えばこの発明の感熱写真材料において有効な写真用ハロゲン化銀の濃度は上述のような複素環式チオンの銀塩としての銀1モルについて約0.0025~約0.3モル(写真用ハロゲン化銀)であることができる。この発明の感熱写真要素において、写真用ハロゲン化銀の濃度は一般に支持体929平方センチメートルについてハロゲン化銀で約 0.02×10^{-3} ~約 0.12×10^{-3} モルである。有用な写真用ハロゲン化銀には例えば塩化銀、臭化銀、碘化銀、臭碘化銀、塩臭碘化銀あるいはその混合物が含まれる。写真用ハロゲン化銀は粗粒子であつてもあるいは微粒子であつてもよく、特に超微粒子の写真用ハロゲン化銀が有効である。写真用ハロゲン化銀は写真

技術の分野において公知な手法に従つて調製することができる。ハロゲン化銀は例えばシングルジェット調製法、リップマン乳剤などの調製に用いられるダブルジェット調製法などを使用して調製することができる。ここでは表面画像ハロゲン化銀を使用することができ、必要に応じて表面画像ハロゲン化銀と内部画像ハロゲン化銀の混合物を使用することもできる。一般に使用されるものはネガ型のハロゲン化銀である。ハロゲン化銀は例えばKlein及びMoisarのJournal of Photographic Science, 12巻, 5号, 9月/10月(1964年), 242~251頁, に記載されているような正則粒径を有するハロゲン化銀であることができる。

写真用ハロゲン化銀は写真技術の分野において公知な手法を使用して化学的に増感することができる。

本願明細書において用いられている“写真用ハロゲン化銀と……との組合せ”なる用語は、記載の画像形成結合体上に存在してあるかあるいはそれに接触してある感熱写真要素の内部にハロゲン

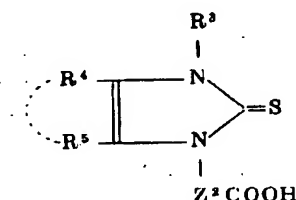
化銀が含まれていることを説明するために使用されている。ハロゲン化銀は、例えば、記載の画像形成結合体と同一の層に含まれていてもよくあるいは画像形成結合体を含有している層と反応的に組み合わせられているそれとは独立した層に含まれていてもよい。

上述のような複素環式チオンの銀塩を調製するためにはいろいろなチオン化合物が有効である。最適な複素環式チオンの銀塩は例えば感熱写真材料の特質、調色剤（トナー）の特質、処理温度、所望の画像などのようないろいろな要因に応じて選択されるであろう。

複素環式チオンの銀塩は上述のように5員の複素環核を含んでいる。適当な5員の複素環核は例えばそれに含まれる上述のようなRがチアゾリン-2-チオン、ベンゾチアゾリン-2-チオン、イミダゾリン-2-チオン、オキサゾリン-2-チオンあるいはこれらと同様な複素環式チオン核を完成するようなものである。このような複素環核は組成物の感熱写真特性に対して悪影響を及ぼ

わし、あるいは一緒に組み合わせつつ1つの基を形成している場合にはベンゾ基を完成するのに必要な原子団を表わす。また、上述のようなアルキル基、アリール基及びベンゾ基は組成物あるいは要素のセンシトメトリ特性に対して悪影響を及ぼさないような基で置換させることもできる。例えば、アルキル基は水酸基又はフェニル基で置換させることができ、アリール基又はベンゾ基は炭素原子1~4個を有するアルキル基で置換させることができる。

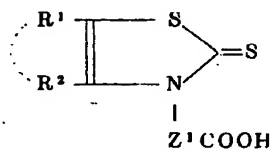
上記複素環式チオンの銀塩を調製するために有用なその他のチオン化合物は例えば次の一般式によつて表わされるイミダゾリン-2-チオンである。



上式において、

特開 昭50-151138(5)
さないような基、例えば炭素原子1~3個を有するアルキル基あるいはフェニル基で置換させることができる。

上記複素環式チオンの銀塩を調製するために特に有用なチオン化合物は次の一般式によつて表わされるチアゾリン-2-チオンである。



上式において、

Z1は炭素原子1~4個を有するアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基及びブチレン基であり、

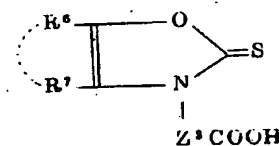
R1及びR2はそれぞれ、互いに独立している場合には水素、炭素原子1~4個を有するアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基、もしくは炭素原子6~10個を有するアリール基、例えばフェニル基又はトリル基を表

Z2は炭素原子1~4個を有するアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基及びブチレン基であり、

R3はアルキル基、一般に炭素原子1~3個を有するアルキル基、例えばメチル基、エチル基又はプロピル基あるいは炭素原子6~10個を有するアリール基、例えばフェニル基あるいはカルボキシアルキル基、例えばカルボキシエチル基及びカルボキシメチル基であり、そして

R4及びR5はそれぞれ前記R1及びR2の定義に同じである。

上記複素環式チオンの銀塩を調製するために有用な上記以外のチオン化合物は例えば次の一般式によつて表わされるオキサゾリン-2-チオンである。



上式において、

Z^3 は炭素原子 1~4 個を有するアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基及びブチレン基であり、そして

R^6 及び R^7 はそれぞれ前記 R^1 及び R^2 の定義に同じである。

上記複素環式チオンの銀塩を調製するために有用であつて前記一般式の範囲に含まれるようなチオン化合物には例えば次のような化合物が含まれる。

3-(2-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオン、

3-(2-カルボキシエチル)ベンゾチアゾリン-2-チオン、

3-(2-カルボキシエチル)-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾリン-2-チオン、

3-(2-カルボキシエチル)-5-フェニル-1,3,4-チアジアゾリン-2-チオン、

3-カルボキシメチル-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオン、

3-(2-カルボキシエチル)-1-フェニル-1,3,4-トリアゾリン-2-チオン、

1,3-ビス(2-カルボキシエチル)イミダゾリン-2-チオン、

1,3-ビス(2-カルボキシエチル)ベンゾイミダゾリン-2-チオン、

3-(2-カルボキシエチル)-1-メチルイミダゾリン-2-チオン、

3-(2-カルボキシエチル)ベンズオキサゾリン-2-チオン、及び

3-(1-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオン。

上記複素環式チオンの銀塩は感熱写真組成物中で例えばトリフルオル酢酸銀のような銀提供源を上述の複素環式チオンと結合させることによりそのような組成物中で直接調製することができ、あるいはそのような銀塩を予め調製し、そして感熱写真組成物に添加する前になつてそれを分離することもできる。上述のチオン化合物はこの技術分野において公知な手法を使用して調製することが

できる。また、この場合には、不所望な還元作用をひきおこす恐れのある化合物の存在において複素環式チオンの銀塩を調製することはそれを避けることが望ましい。

複素環式チオン化合物の調製は例えば R.W. Lamon 及び W.J. Humphlett の Journal of Heterocyclic Chemistry, 4 巻、605~609 頁(1967 年)の論文に記載されているかあるいはベルギー特許第 739,705 号に記載されているような手法を使用して実施することができる。

本願明細書においては現像剤としても引用されているけれども、この発明の感熱写真材料においてはいろいろな還元剤が有用である。これらの還元剤は一般にハロゲン化銀現像剤であり、例えばヒドロキノンのようなポリヒドロキシベンゼンが含まれる。このようなヒドロキノンは例えばヒドロキノンやアルキル置換されたヒドロキノン、例えば tert.-ブチルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、エチルヒドロキノン、2,5-ジメチルヒドロキノン及び 2,6-ジ

メチルヒドロキノン、カテコール及びピロガノール、ハロゲン置換されたヒドロキノン、例えばクロロヒドロキノン又はジクロロヒドロキノン、アルコキシ置換されたヒドロキノン、例えばメトキシヒドロキノン又はエトキシヒドロキノンなどが含まれる。この発明において使用することができるその他の還元剤にはレダクトン、例えばアンヒドロジヒドロピペリジノヘキソースレダクトン、オキシテトロネ酸及びオキシテトロネ酸イミド、3-ピラゾリドン、例えば 1-フェニル-3-ピラゾリドン、3',4,4'-トリメチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン、4-ヒドロキシメチル-2-[N-(p-ヒドロキシフェニル)-N-メチルアミノ-メチル-メチル]-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリジン、4-メチル-4-ヒドロキシメチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン、ヒドロキシルアミン、アスコルビン酸還元剤、例えばアスコルビン酸、アスコルビン酸ケタール及びその他のアスコルビン酸誘導体、フェニレンジアミン、アミノフェノール、

ピリミジン還元剤、例えば2-イソプロピル-4,5,6-トリヒドロキシピリミジン、N-メチル-2-イソプロピル-4,5,6-トリヒドロキシピリミジン及びN-フェニル-2-フェニル-4,5,6-トリヒドロキシピリミジンなどが含まれる。必要に応じてこれらの還元剤を組合せて使用することもできる。有用な還元剤やそのような還元剤を組み合わせたものはこの発明の感熱写真材料が約100〜約250℃の温度で約90秒以内に現像画像を提供するようなものである。

この発明による感熱写真材料においては必要不可欠なものではないけれどもバインダが有効である。有効なバインダは親水性もしくは疎水性でありかつ透明もしくは半透明であることができる。このようなバインダには例えば蛋白質、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体、セルロース誘導体、多糖類、例えばデキストラン、アラビヤゴムなどのような天然に産出する物質と例えばアクリルアミド重合体のような合成重合体物質の両者が含まれる。

α-オレフィン重合体、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテン共重合体などのような炭素原子2〜10個を有するα-オレフィンの重合体を被覆することができる。

この発明による感熱写真要素及び組成物は感熱写真要素及び組成物で常用されているような添加剤、例えば帯電防止性及び(又は)導電性の物質、可塑化剤、潤滑剤、表面活性剤、艶消し剤、光吸収物質、赤光色素、ハレニション防止色素及び吸光色素などを含有することができる。

分光増感色素は、この発明による材料に含まれる感光性ハロゲン化銀に対して付加的な感度を付与するために有用である。例えば、増感色素を有機溶媒に溶かしした溶液でハロゲン化銀を処理することによつて付加的な増感を達成することができる、あるいはこのような色素を分散液の形で添加することもできる。有効とみなし得る分光増感剤には例えばシアニン、メロシアニン、(3核もしくは4核の)メロシアニン錯体、(3核もしくは4核の)シアニン錯体、全複性シアニン、スチリル、

この発明の感熱写真要素は広範な支持体を使用することができる。一般的な支持体には、この発明の要素で画像を現像するために使用される処理温度において変形に対して抵抗力を具えているようなものが含まれる。このような一般的な支持体には例えば硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム、ポリ(エチレン-2,6-ナフチレンジカルボキシレート)、米国特許第3,634,089号(1972年1月11日発行)に記載されているような1,1,3-トリメチル-3-(p-カルボキシフェニル)-5-カルボキシインダンとビスフェノールのポリエステル、ポリカーボネートフィルムそしてこれらに関連したフィルムあるいは樹脂状材料ならびにガラス、紙、金属などが含まれる。一般に、例えば紙の支持体のようなフレキシブルな支持体を使用され、このような紙の支持体は部分的にアセチル化することができあるいはバリタを被覆するかもしれない

ヘミシアニン、例えばエナミン、オキソノール及びヘミオキソノールが含まれる。

この発明の感熱写真材料を構成するいろいろな成分は水溶液の形で添加することができ、さもないければ適当な有機溶媒を使用することができる。これらの成分は写真技術の分野で公知のいろいろな手法を使用して混合することができる。

この発明による感熱写真組成物は例えば浸漬被覆法、エアナイフ被覆法、カーテン被覆法あるいはBeguinの米国特許第2,681,294号(1954年6月15日発行)に記載されているタイプのホッパーを使用した押出被覆法を含むいろいろな被覆法によつて支持体上に被覆することができる。必要に応じて写真技術の分野において公知な手法によつてこの発明による感熱写真要素の2つもしくはそれ以上の層を同時に被覆することもできる。

この発明の特に好ましい態様は、支持体ならびにその上方に順を追つて施された、

- (I) アクリルアミド共重合体からなる層、
- (II) (a)写真用灰化銀と(b)(I)3-カルボキシメチル

-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩及び(II)ハイドロキノンハロゲン化銀現像剤を含む画像形成結合体、(c)アクリルアミド共重合体バインダ及び(d)3-メルカプト-1,2,4-トリアゾールを含むトナーとの組合せを含んでいる層、そして

(四) アクリルアミド共重合体からなる層、を含んでなる感熱写真要素である。

上記この発明の感熱写真材料においてそれに含まれるそれぞれの成分の濃度は広範な濃度が有効である。一般に、この発明による感熱写真要素は支持体とその上方に施された、(a)約 0.02×10^{-3} ～約 0.12×10^{-3} モルの写真用ハロゲン化銀、(b)約 0.125×10^{-3} ～約 1.0×10^{-3} モルの還元剤、そして(c)約 0.5×10^{-3} ～約 2×10^{-3} モルの、上記銀と複素環式チオンの錯体のような銀(いずれも支持体 9.29 平方センチメートル当りの濃度)を含んでなることができる。好ましい濃度は、感熱写真材料中に含まれる銀の量を合計してその合計量 1 モルについてメルカプト複素環式トナーで

約 0.1×10^{-2} モルとなるような濃度である。この感熱写真要素は一般に支持体 9.29 平方センチメートルについて約 0.09×10^{-5} ～約 5.5×10^{-5} モルの上記調色剤を含有する。調色剤の最適濃度は例えば調色剤の特質、感熱写真材料を構成する成分の特質、処理条件、所望の画像などのようないろいろな要因に応じて選択されるであろう。いろいろな調色剤に関して、それらについての一般的な濃度範囲は下記の通りである。

メルカプトチアゾール:	支持体 1m^2 当り $0.01 \sim 0.07\%$	10
メルカプトチアジアゾール:	支持体 1m^2 当り $0.003 \sim 0.07\%$	
メルカプト-1,2,4-トリアゾール:	支持体 1m^2 当り $0.002 \sim 0.07\%$	
メルカプトピリミジン:	支持体 1m^2 当り $0.001 \sim 0.02\%$	15
メルカプトプリン:	支持体 1m^2 当り $0.005 \sim 0.02\%$	

従つて、この発明のもう1つの態様は、(a)写真用ハロゲン化銀と(b)前記ハロゲン化銀 1 モルにつ

いて約 $2 \sim 3.5$ モルの銀、前記のように複素環式チオンの銀塩として、(c)前記ハロゲン化銀 1 モルについて約 $2 \sim 1.5$ モルの還元剤、そして(d)前記ハロゲン化銀 1 モルについて約 $0.05 \sim 1.0$ モルの上記トナーとの組合せを含んでなる感熱写真組成物である。

この発明による感熱写真要素の場合にはいろいろな像状露光手段が有効である。が、この発明による感熱写真要素は一般にスペクトルのうち紫外線領域及び青色領域に感光するのでこのような輻射線を提供するような露光手段が好ましい。一般に、この発明による感熱写真要素には例えばタングステンランプのような可視光線光源を使用して像状露光が施される。

上述のような感熱写真要素においては、像状露光を施した後短時間以内にその感熱写真要素を全体的に加熱することによつて可視画像を現像することができる。例えば、このような感熱写真要素は約 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度、好ましくは約 $140 \sim 170^\circ\text{C}$ の温度で約 $1 \sim 90$ 秒間に

わたつて全体的に加熱することができる。通常、加熱を行なう時間は約 20 秒間以下であり、例えば約 150°C の温度で約 $1 \sim 4$ 秒間である。加熱を行なう時間の長さが増加したりあるいは減少したりする場合、それに応じて前記温度範囲内においてさらに高いかあるいはさらに低い温度を使用することができるようになる。

所望とする処理温度範囲を達成するためには任意に適当な手段を使用することができる。このよむな加熱手段としては例えば単純型のホットプレート、アイロン又はローラ、あるいは熱風対流加熱手段、あるいは誘電式加熱手段をあげることができる。

次に本発明の理解をさらに容易ならしめるために下記の実施例に従つて本発明を説明する。

実施例1～10

3-カルボキシメチル-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンをトリフルオル酢酸銀と水中で反応させ、次にそれらの反応体を十分に混和することにより銀塩分散液を調製した。これらの反

応体の濃度は、チオン化合物と銀イオンの溶液比が約1.6:1となりかつその比率が維持されるような濃度を選択した。このような濃度の場合、現像分散液1ml毎に通常9.6μの銀が作られた。この銀塩分散液のことを“分散液A”と呼んで区別した。

樹脂コーティングを施した紙の支持体に上述の現像分散液、すなわち下記の成分を含有する被覆組成物を被覆することにより感熱写真要素を調製した。

銀塩分散液 A	7.0 ml
還元剤(メタノール中10重量%溶液)	1.0 ml
沃化銀-ゼラチン乳剤(乳剤1ml毎に銀21.2μ)	0.4 ml
サフアクトラント10G(アルコール中0.5重量%溶液、この表面活性剤はアメリカ合衆国のローマ・アンド・ハース社より市販されているノニルフェノキシポリグリシドールである)	0.4 ml
ポリビニルアルコール(水中10重量%溶液)	1.0 ml

調色剤：濃度は下記の第1表に記載の通りである。

調色剤と上記組成物のその他の成分との混合を促進するために、被覆調製物のその他の成分を配合する場合に調色剤を還元剤と一緒にメタノールに溶解した。

被覆混合物は、支持体929平方センチメートルについて銀の合計量が 6.9×10^{-4} モルとなるような被覆量で紙の支持体に被覆した。この感熱写真組成物においては独立した結合剤(バインダ)を使用しなかつた。

得られた感熱写真要素をタングステン光線に像状露光して現像可能な画像を得た。次に、露光の済んだ感熱写真要素を15.0℃の金属ブロックと4秒間にわたって接触させることによりその要素を一様に加熱した。

調色剤の種類、被覆混合物に含まれる調色剤の濃度、還元剤の種類、最大濃度(Dmax)、最小濃度(Dmin)、そして現像画像の色調は下記の第1表に記載の通りである。

以下余白

実施例番号	調色剤	被覆混合物中における調色剤の濃度(%)	還元剤	Dmax	Dmin	画像の色調
1	メルカプト-1,2,4-トリアザール	1.0	ハイドロキノン	1.07	0.10	灰色
2	メルカプト-1,2,4-トリアザール	1.0	メチルハイドロキノン	1.42	0.08	灰色
3	4-フェニル-3-イミノ-5-チオウラズール(比較例)	2.5	メチルハイドロキノン	1.52	0.08	帯赤灰色
4	2-メルカプトチアザール(比較例)	6.0	メチルハイドロキノン	1.37	0.10	帯赤灰色
5	ジチオウラズール(比較例)	1.0	メチルハイドロキノン	1.22	0.10	帯赤灰色
6	5-アミノ-2-メルカプト-1,3,4-チアジナール(比較例)	4.0	メチルハイドロキノン	1.35	0.09	帯赤灰色
7	2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジナール	2.0	メチルハイドロキノン	1.35	0.10	灰色
8	2,4-ジメルカプトピリジン	0.5	メチルハイドロキノン	1.38	0.09	灰色
9	8-メルカプトピリジン	1.0	メチルハイドロキノン	1.38	0.25	灰色
10	2,6-ジメルカプトピリジン	1.0	メチルハイドロキノン	1.27	0.29	灰色
対照A	なし(比較例)	...	ハイドロキノン	1.00	0.11	褐色
対照B	なし(比較例)	...	メチルハイドロキノン	1.08	0.13	褐色

実施例11

この例は比較例である。

前記実施例1に記載の手法を繰り返したけれども、この実施例では前記第1表に示した調色剤の代わりに6μの1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを添加した。現像画像の色調は褐色であった。この色調は前記第1表に記載の比較例(調色剤を使用しなかつたもの)と同じであった。

実施例12

前記実施例1に記載のようにして3-カルボキシメチル-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩を調製して銀塩分散液Aを得た。

水性溶媒(水と例えばメタノール、アセトン、ジメチルホルムアミドなどのような水和性の有機溶媒との混合物)中で下記の成分を混合することにより被覆組成物を調製した。

銀塩分散液 A	7.0 ml
1er1-ブチルハイドロキノン(メタノール中10重量%溶液)	1.0 ml
微粒子の写真用ゼラチン-沃化銀乳剤(この乳剤は1ml毎に21.2μの銀を含有)	0.4 ml

1字加入

していた；沃化銀の平均粒径は約0.06
ミクロンであつた）

サーフアクトラント10G（アメリカ合衆
国のローム アンド ハース社より市販
されているノニルフエノキシポリグリシ
ドール） 0.4 ml

複素環式のメルカプトトナー：使用量は下記の
第Ⅱ表に記載の通りである。

次に、上記のようにして得られた複素環式メル
カプトトナーを含有する組成物をポリエチレンを
コーティングした紙の支持体上に被覆した。この
場合の被覆濃度は、支持体1平方メートルについ
て全体で0.75μの銀（このうちの0.05μは沃
化銀から導びかれたものである）、1.88μの
tert.-ブチルハイドロキノン、0.022μの被
覆助剤、そして0.001～0.007μの上記複素環
式メルカプトトナーを含有している被膜が得られ
るような濃度であつた。得られた被膜を乾燥して
感熱写真要素を調製した。

次にこの感熱写真要素を現像可能な潜像を提供
するのに十分な未露光のタングステン光線に露状

特開 昭50-151138(10)
露光した。引き続き、露光の済んだ感熱写真要
素を約160℃の金属ブロックと約2～約8秒間
にわたつて接触せしめることによりその写真要素
を全体的に加熱し、よつて少なくとも1.0の現像
濃度を有する可視像面像を得た。

次にタングステン光源を有する常用の濃度計を
使用して現像面像の青色反射濃度を測定した。（こ
こで使用したタングステン光源は青色の波長だけ
を反射せしめるために露光した）。さらに、スペ
クトルのうち実観の波長だけを反射せしめるフイ
ルターを装備した濃度計を使用して視覚反射濃度
を測定した。面像の青色反射濃度(X)と現像面像の
視覚反射濃度(Y)との差を説明するためにデルタD
なる表示、またΔDなる表示でも表わす、を定め
た。現像面像の青色反射濃度(X)と視覚反射濃度(Y)
との差は現像面像濃度が1.0の時に測定した。

トナー活性の評価は化合物毎に任意に割り当て
た。上述のような感熱写真材料においては青色反
射濃度(X)と視覚反射濃度(Y)との差が0.00～0.15
となるような化合物が好ましいトナーであると考え

えられた。ある場合には、青色反射濃度(X)と視覚
反射濃度(Y)との差が約0.21よりも大きくなるよ
うな化合物はその他の不所望な効果、例えば不所
望なカブリ形成、現像の抑制などを生じた。

得られた結果は下記の第Ⅱ表に記載の通りであ
る。この第Ⅱ表に示されている実例のうち0.21
よりも大きなΔD範囲を示しているものはこの発
明の範囲を外れたものである。

第Ⅱ表

実施例 番号	被試験化合物	トナー使 用量(μ)	ΔD
対照	トナーなし	0	0.35
12	2-メルカプトイミダゾール	6	0.35
13	1-メチル-2-メルカプトイミ ダゾール	6	0.32
14	2-ベンゾイミダゾールチオール	6	0.35
15	チオヒダントイン	1	0.26
16	2-メルカプトチアゾール	6	0.30
17	2-ベンゾチアゾールチオール	6	0.35
18	ロダニン	1	0.27

以下余白

19	1H-1,2,4-トリアゾール	6	0.33
20	3-メルカプト-1,2,4-ト リアゾール	1	0.12
21	4-フェニル-3-メルカプトト リアゾール	6	0.22
22	5-エチル-3-メルカプト-4 -フェニルトリアゾール	4	0.23
23	1-フェニル-2-メルカプト- 5-メチルトリアゾール	6	0.20
24	1-フェニル-2-メチオトリア ゾリン-5-チオン	6	0.24
25	3-イミノ-4-フェニル-1, 2,4-トリアゾリジン-5-チ オン	2.5	0.26
26	モノチオウラゾール	2	0.20
27	4-カルボキシメチルチオウラゾ ール	4	0.27
28	3-イミノ-5-チオウラゾール	2	0.13
29	ジチオウラゾール	1	0.30
30	4-メチルジチオウラゾール	1	0.17
31	4-フェニルジチオウラゾール	2	0.18
32	4-ブチルジチオウラゾール	2	0.21

以下余白

33	4-(4-メトキシフェニル)- 3,5-ジチオウラズール	2	0.19	46	2,6,8-トリメルカプトプリン ン	1	0.33	
34	4-(4-ニトロフェニル)-3 5-ジチオウラズール	2	0.27	47	2-メチルチオトリアザリン- 5-オキソン	6	0.33	
35	2,5-ジメルカプト-1,3, 4-チアジアズール	2	0.21	48	2-(チオジメチルビストレート アセテート)-トリアザリン-5 -チオン	6	0.35	5
36	5-アミノ-2-メルカプトチア ジアズール	4	0.22	49	2-メルカプト-5-フェニルオ キシジアズール	6	0.33	
37	2-メルカプト-4-フェニルチ アジアズリン-5-チオン・カリ ウム塩	6	0.30	50	2-メチルヘキサヒドロトリアジ ン-2-チオン	6	0.32	
38	2,5-ビス-(メチルチオ)- チアジアズール	1	0.29	51	4-メルカプトピリジン	1	0.29	10
39	1-フェニル-1H-テトラズー ル-5-チオール	6	0.32	52	ジエチルアミノエタン-チオール	6	0.35	
40	1-フェニル-メルカプトテトラ ズール	6	0.31	53	L-システイン・HCl	6	0.34	
41	2,4-ジメルカプトピリミジン	0.5	0.14	54	4-カルボキシメチルチアズリン -2-チオン	6	0.33	
42	4,6-ジメチル-2-メルカプ トピリミジン・HCl	1	0.31	<u>実施例 5 5</u>				15
43	2-メルカプトピリミジン	1	0.30	前記実施例 1 に記載の手法を繰り返した。但し、 この実施例の場合には還元剤としてヘイドロキノ ンの代りに 2.5 mg/dm ² の L-(+)アスコルビン 酸を使用した。また、この実施例では米国特許第 3,438,776 号に開示されているようなメルトホ				20
44	8-メルカプトプリン	1	0.04					
45	2,6-ジメルカプトプリン	1	0.14					

ーマー (melt former) 7.5 mg/dm² も使用した。要素に像状露光を施しかつそれを全体的に加熱した後得られた現像面像は 1.64 の最大濃度及び 0.08 の最小濃度を保有していた。

実施例 5 6

前記実施例 1 に記載の手法を繰り返した。但し、この実施例の場合には還元剤としてヘイドロキノンの代りに 12 mg/dm² の 2-イソプロピル-4,5,6-トリヒドロキシピリミジンを使用した。得られた要素に前記実施例 1 に記載のように像状露光を施しかつそれを加熱したところ、1.62 の最大濃度及び 0.09 の最小濃度を保有する現像面像が得られた。

実施例 5 7

前記実施例 1 に記載の手法を繰り返した。但し、この実施例の場合には還元剤としてヘイドロキノンの代りに 10 mg/dm² のアンヒドロジヒドロピペリジノヘキソスレダクトンを使用した。この実施例では 10 mg/dm² のメルトホーマー (前掲) を使用した。得られた感熱写真要素に像状露光を施

しかつ加熱を行なつたところ、1.77 の最大濃度及び 0.16 の最小濃度を有する現像面像が形成された。

実施例 5 8

前記実施例 1 に記載の手法を繰り返したけれども、この実施例では還元剤としてヘイドロキノンの代りに 10 mg/dm² の 1-フェニル-3-ピラゾリドンを使用した。得られた感熱写真要素に前記実施例 1 に記載のように像状露光を施しかつその露光済みの要素を全体的に加熱したところ、1.28 の最大濃度及び 0.37 の最小濃度を有する現像面像が得られた。

付言すると、上記各実施例において青色反射濃度はラツテン 94 フィルターを使用して測定しかつ視覚反射濃度はラツテン 106 フィルターを使用して測定した。これらのフィルターはいずれも濃度計における標準規格品であつた。

この発明の感熱写真要素について、それに含まれるチオンと銀イオンのモル比は一般に 1.4 : 1 ~ 2 : 1 であり、好ましくは 1.6 : 1 である。

この発明のメルカプト複素環式調色剤の大部分について言える点であるけれども、現像画像を作るために適用される温度を大きく上廻るような処理温度はその適用を避けることが望ましい。なぜなら、現像画像を作るために必要とされる温度以上の処理温度を適用した場合には所望とする画像、色調が低下せしめられるからである。例えば、調色剤としてメルカプト-1, 2, 4-トリアザールを使用した場合には通常約160℃以上の処理温度を避けることが望ましい。160℃以上の温度の場合、この調色剤は中性の黒色画像よりもさらに低劣の画像を形成する傾向がある。

この発明は特にその好ましい具体例を引用して詳細に記載されているけれども、この発明の精神及び範囲内において種々の変更及び改良を施し得ることも理解されたい。

以下全頁

6. 添附書類の目録

(1) 願 書 副 本	1 通
(2) 明 細 書	1 通
(3) 図 面	1 通
(4) 委 任 状 及 び 訳 文	各 1 通
(5) 上 申 書	1 通
(6) 優先権証明書及び訳文	各 1 通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

な し

(2) 特許出願人

な し

(3) 代 理 人

住所 東京都港区芝罘平町13番地静光虎ノ門ビル

電話 504-0721

氏 名 弁理士 (7210) 西 館 和 之

住 所 同 所

氏 名 弁理士 (7107) 山 口 昭 之

住 所 同 所

氏 名 弁理士